

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-278789

⑤ Int. Cl.⁴

H 01 S 3/20
3/09

識別記号

庁内整理番号

7630-5F
7630-5F

⑬ 公開 平成1年(1989)11月9日

審査請求 有 請求項の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 レーザー発生方法とその装置

⑯ 特 願 昭63-108838

⑰ 出 願 昭63(1988)4月30日

⑱ 発 明 者 小 嶋 洋 之 大阪府池田市伏尾台2丁目9-1-1-506

⑲ 出 願 人 工 業 技 術 院 長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

⑳ 指定代理人 工業技術院 大阪工業技術試験所長

明 細 書

1. 発明の名称

レーザー発生方法とその装置

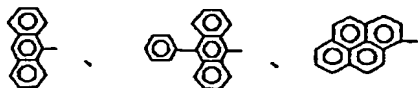
2. 特許請求の範囲

1. 一对の平行平板電極よりなる薄層電解セル内に下記一般式(I)で示される発光化合物の非プロトン性有機溶媒溶液を流し、前記電極に交流電圧を印加して該発光化合物を発光させ、この発光を前記セルに直角に設置した一对のレーザーミラーで共振させることを特徴とするレーザー発生方法。

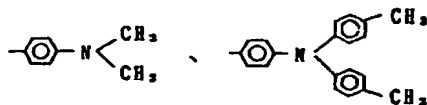
A - D

(I)

ただし(I)式において、Aは



からなる成る群から選ばれた基であり、Dは



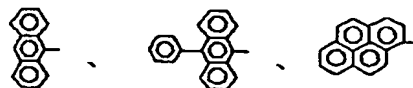
からなる群から選ばれた基である。

2. 一对の平行平板電極よりなる薄層電解セルの面方向軸線上に、該セル一方の側に全反射レーザーミラーを、他方の側に部分反射レーザーミラーをそれぞれ前記軸線に対して直角に設置し、該セルに下記一般式で示される発光化合物の非プロトン性有機溶媒溶液の供給管および排出管を取りつけると共に、前記一对の平行平板電極への交流電圧印加電源を設けたことを特徴とするレーザー発生装置。

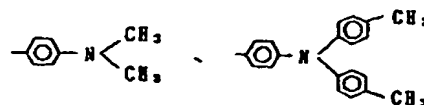
A - D

(II)

ただし(II)式において、Aは



からなる成る群から選ばれた基であり、Dは



からなる群から選ばれた基である。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はレーザー発生方法とその装置に関し、より詳細には電解化学発光を利用して波長可変の可視域、パルスレーザーを発生する方法とその装置に関する。

(従来の技術)

近年、光を応用する技術が多方面に発達し、その光源であるレーザーの重要性がますます増加しつつある。

ところで、可視域の波長可変のレーザーとしては、色素レーザーが従来から専ら用られている。また、半導体レーザーは、情報機器分野に広汎な用途がある。

(発明が解決しようとする課題)

色素レーザーは、ポンピング源として別の光源を必要としており、フラッシュランプや大出力レーザーなどをこれにあてている。

そのため、全体としてエネルギー効率が悪く、

装置も複雑で高価である欠点があつた。

一方、半導体レーザーは、波長が固定されており、出力をmWオーダーと小さく、色素レーザーに代わることは困難である。

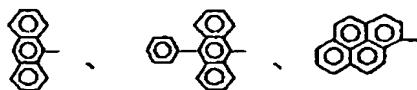
本発明は、ポンピングのための光源を必要とせず、電解のみによつて発振する可視域の波長可変パルスレーザー発生方法とその装置を提供することを目的とするものである。

(課題を解決するための手段)

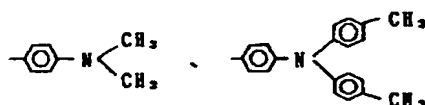
上記目的を達成するために、本発明のレーザー発生方法は、一対の平行平板電極よりなる薄層電解セル内に下記一般式(I)で示される発光化合物の非プロトン性有機溶媒溶液を流し、前記電極に交流電圧を印加して該発光化合物を発光させ、この発光を前記セルに直角に設置した一対のレーザーミラーで共振させることを特徴とするものである。



ただし(I)式において、Aは



からなる成る群から選ばれた基であり、Dは

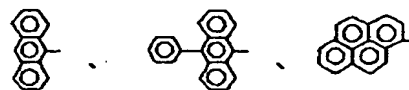


からなる群から選ばれた基である。

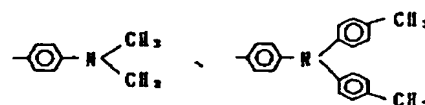
また、本発明のレーザー発生装置は、一対の平行平板電極よりなる薄層電解セルの面方向軸線上に、該セル一方の側に全反射レーザーミラーを、他方の側に部分反射レーザーミラーをそれぞれ前記軸線に対して直角に設置し、該セルに下記一般式で示される発光化合物の非プロトン性有機溶媒溶液の供給管および排出管を取りつけると共に、前記一対の平行平板電極への交流電圧印加電源を設けたことを特徴とするものである。



ただし(II)式において、Aは



からなる成る群から選ばれた基であり、Dは

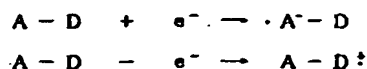


からなる群から選ばれた基である。

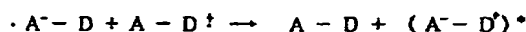
本発明の方法および装置（以下、本発明と云うこともある）においては、ポンピングのための光源を必要とせず、電解で生成するラジカルアニオンとラジカルカチオンとの間の電子移動反応で行うこと、および励起種が分子内エキサイプレックスであることを必須とする。

すなわち本発明は、下記のような電極反応、電子移動反応および発光に基づく。

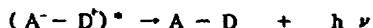
電極反応



電子移動反応



発光



分子内エキサイプレックに対する基底状態

$(A^- - D^+)$ は、非常に不安定で直ちに $(A^- - D^+)$ に移行するので、分子種 $(A - D)$ の状態分布は常に励起状態側が圧倒的に多く、ここにレーザー発振の前提となる反転分布が容易に実現する。

このような原理に基づくレーザーは気相では希ガス-ハロゲン系で実現しており、エキシマレーザーとして良く知られているが、本発明はこれを液相で実現するものである。

第1図に本発明のレーザー発生装置の原理図を示す。

一对の、平行に置かれた平板電極1、1によつて薄層電解セル2が構成される。

平板電極は、表面を十分に平らにしたガラス基板の両面に金が蒸着されている。

平板電極1、1の電極間距離は、通常10~50

μ に調整される。

電解セルの周囲は、電極板に直角に接合した透明ガラス3によつて封じられている。

電極1、1には電源4によつて2~100 Vの交流(1~500Hz)電圧が印加される。

交流は、サイン波でも良いが、矩形波が好適である。電流容量は20 A程度あれば十分である。

5、6は発光を共振させるための、通常の色素レーザー用のレーザーミラーであり、5は全反射、6は部分反射ミラーである。

かかるレーザーミラー5、6は、セル2の同一の面方向軸線7上に、セル2に対して一方の側に、および他方の側に、それぞれこの軸線7に対して直角に配置される。

セル2と全反射ミラー5との間には、波長を選択するために通常の複屈折フィルター8を、同様にセル2の面方向軸線7に対して直角に配置することができる。

第2図は本発明の装置の概要図であり、第1

図と同一部品には同一番号が付されている。

薄層セル2は、後述する発色化合物溶液の供給管9および排出管10の取り付け部を除いては密封されており、液送ポンプ(図示せず)によつて薄層セル2内を発色化合物溶液が循環し、セル2内に常に新鮮な発色化合物溶液を供給すると共に、セル2の温度の上昇を防止している。

薄層セル2と、光学系、すなわち部分反射ミラー6、複屈折フィルター8は支持台11によつて固定され、電源4と共に本発明のレーザー発生装置が構成される。

発生したレーザーは部分反射ミラー6から矢印A方向に取り出される。

電解で生成するラジカルカチオンやラジカルアニオンは発色化合物溶液内の不純物や酸素と反応して容易に失活してしまう。

そこで、溶媒の精製や脱酸素を十分に行う必要がある。

特に水分の除去は重要であり、薄層セル内に吸着している水分についても注意する必要がある。

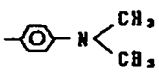
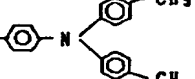

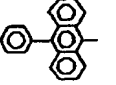
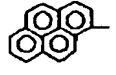
る。そのために、まず十分に乾燥した溶媒を循環させてセル内を十分洗浄した後に発光化合物溶液を供給するのが好ましい。

発光化合物を溶解させる溶媒としては、ジメトキシメタン、テトラヒドロフラン、アセトニトリルなどが精製して用いられる。

発光化合物は上記のように一般式A-Dで示されものであり、各分子の発振のピーク波長を下記第1表に示す。

(以下、本頁余白)

第 1 表

A \ D		
		
	578	578
	562	578
	532	549

p-(9'-アンスリル)-N,N'-ジメチルアニリン (以下、An-DMAで表す) は黄色、p-(1'-ピクリル)-N,N'-ジメチルアニリン (以下、Py-DMAで表す) は緑色の発光となる。

波長可変範囲は、これらのピーク波長を含んでおおよそ200nm、An-DMAで520～710nm、Py-DMAで470～630nmであり、広い範囲にわたって可変である。

であり、 ΔN_{th} は、そのレーザー発振のしきい値である。また、Lはレーザー媒質の長さ、Rは反射鏡の反射率である。

$\sigma(\nu)$ は誘導放出断面積で発光の双極子モーメントを μ 、発光スペクトルの中心周波数と半値巾をそれぞれ ν_0 、 $\Delta\nu_0$ として、

$$\sigma(\nu) = \frac{8\pi^2\nu\mu^2}{hc} \times \frac{\Delta\nu_0}{(\nu - \nu_0)^2 + \Delta\nu_0^2} \quad (3)$$

で表される。

ここで、hはプランク定数、cは真空中の光速である。

そこでAn-DMAでは、次の値を用いて、L=10cmと100cmの場合のしきい値を計算できる。

$$\nu_0 = 5.1 \times 10^{14} / \text{sec}$$

$$\Delta\nu_0 = 1.5 \times 10^{14} / \text{sec}$$

$$\mu = 18 \times 10^{-18} \text{esu}$$

$$R = 0.95$$

一方、 ΔN はコンピューターシミュレーションに基づき、電極間をn個の箱に分割し、電極に接する箱では電極反応式と拡散式、その他の

(作用)

いま、An-DMAを例にとつて、レーザー発振が起こることを、コンピューターシミュレーションにより以下のように説明することができる。

第3図にAn-DMAの吸収スペクトル(破線)と電解発光スペクトル(実線)を示す。

この第3図から明らかなように、分子内エキサイプレックス[(A-D)]からの発光スペクトルは、低波数側に大きくシフトしており、親分子の吸収スペクトルと重なり合わない。

また、分子内エキサイプレックスの発光の遷移モーメントは大きい(約18debye⁹)。

一方、レーザー発振に必要な反転分布のしきい値(ΔN_{th})は、ミラーの反射率が十分に高い場合、下記式(4)で表される。

$$\Delta N_{th} = \frac{1-R}{\sigma(\nu)L} \quad (2)$$

ここで ΔN は、(A-D^{•+})と(A-D^{•-})の状態にある単位体積中の分子数の差

$$\Delta N = N_2 - N_1 \quad (3)$$

箱では拡散式とラジカルアニオン-カチオン間の電子移動反応式を組み合わせてラジカルアニオンとラジカルカチオンの衝突数を計算する。

一回の衝突数で生成する分子内エキサイプレックスの生成効率は知られているので(0.022)、それをもとにして分子内エキサイプレックスの濃度を計算できる。

0.2モルのAn-DMAのアセトニトリル溶液で100Hz、2Vの矩形波(第4図)を印加した場合の ΔN を第5図に示す。

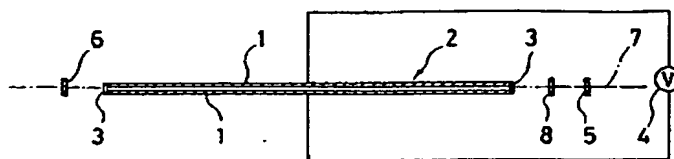
第5図において破線はL=10cmと100cmの場合のしきい値である。

第5図から明らかなように、印加電圧の極性が変わった直後にしきい値を十分超える反転分布が得られ、レーザー発振が起こることを示している。

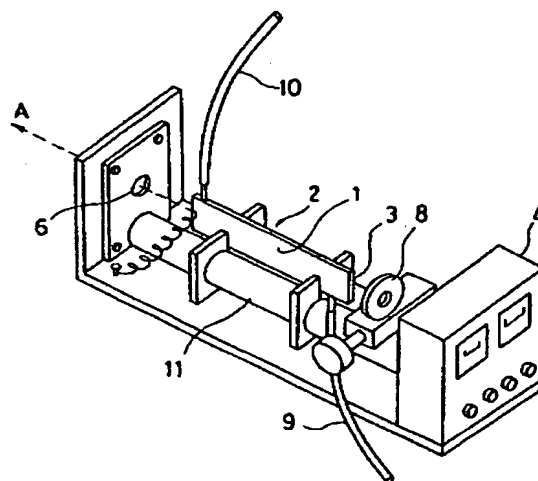
(発明の効果)

以上述べたように本発明によれば、従来のポンピングのための光源を必要とした色素レーザーにかわつて、電解のみによつて発振する可視

第 1 図



第 2 図



域の波長変換パルスレーザーを得ることができる。

また、操作も電解のみなので、装置構造も極めて簡単であり、レーザー発生コストを大幅に低減することができる。

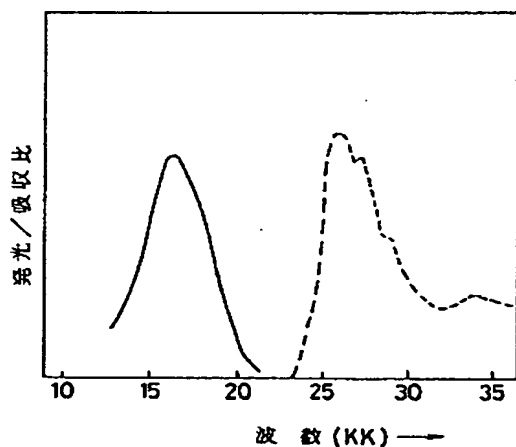
更に波長領域も可視域に留まらず、他の分子内エキサイプレックスを探索することによって近赤外や紫外域に拡張することができる。

4. 図面の簡単な説明

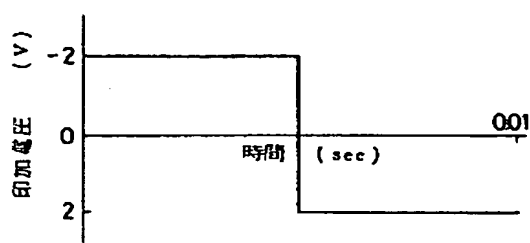
第1図は本発明のレーザー発生装置の原理図、第2図は本発明の装置の実施例を示す概要図、第3図はAn-DHA (p-9'-アンズリル)-N,N'-ジメチルアニリン)の吸収スペクトルと電解発光スペクトルを示す図、第4図は電極に印加され交流矩形波電圧の1例を示す図、第5図は分子内エキサイプレックスを形成する分子濃度を示す図である。

1……平板電極、2……薄層電解セル、4……電源、5……全反射レーザーミラー、6……部分反射レーザーミラー。

第 3 図



第 4 図



第 5 図

